

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/094574 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H04R 25/00**,
A01N 59/16, 25/10, A61L 27/00

SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130
Saarbrücken-Güdingen (DE). **BECKER-WILLINGER,**
Carsten [DE/DE]; Saarbrücker Strasse 102, 66130 Saar-
brücken (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03165

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. März 2003 (27.03.2003)

(74) Anwälte: **THIELKING, Bodo** usw.; Gadderbaumer
Strasse 14, 33602 Bielefeld (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, PL, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 19 679.6 2. Mai 2002 (02.05.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **AS AUDIO SERVICE GMBH** [DE/DE]; Zeppelin-
strasse 9, 32051 Herford (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BULK, Michael**
[DE/DE]; Goebenstrasse 42, 32051 Herford (DE). **ROHR,**
Michael [DE/DE]; Schillerstrasse 25, 32130 Enger (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HEARING AID OR HEARING AID PARTS FOR INSERTING INTO THE AUDITORY CANAL AND/OR THE AU-
RICLE OF A WEARER

(54) Bezeichnung: HÖRGERÄT ODER HÖRGERÄTETEILE ZUM EINSATZ IN DEN GEHÖRGANG UND/ODER DIE OHR-
MUSCHEL EINES TRÄGERS

(57) Abstract: The invention relates to a hearing aid or a hearing aid part for inserting into the auditory canal and/or in or behind the auricle of a wearer, which is provided with a coating that inhibits the formation of a biofilm. Said biofilm-inhibiting coating consists of an inorganic condensate modified by organic groups, based on a coating composition, which comprises a hydrolysate or precondensate consisting of one or more hydrolysable compounds with at least one non-hydrolysable substituent. According to the invention, at least one part of the organic groups of the condensate contains fluorine atoms and/or the coating contains copper or silver colloids.

(57) Zusammenfassung: Ein Hörgerät oder ein Hörgeräteeil zum Einsatz in den Gehörgang und/oder in bzw. hinter die Ohrmu-
schel eines Trägers ist mit einer Biofilm-hemmenden Beschichtung versehen. Diese Biofilm-hemmende Beschichtung besteht aus
einem mit organischen Gruppen modifizierten anorganischen Kondensat auf Basis einer Beschichtungszusammensetzung, die ein
Hydrolysat oder Vorkondensat aus einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen mit mindestens einem nicht-hydrolysierba-
ren Substituenten umfasst wobei zumindest ein Teil der organischen Gruppen des Kondensats Fluoratome aufweist und/oder Kupfer-
oder Silberkolloide in der Beschichtung enthalten sind.

HÖRGERÄT ODER HÖRGERÄTETEILE ZUM EINSATZ IN DEN GEHÖRGANG
UND/ODER DIE OHRMUSCHEL EINES TRÄGERS

5 TECHNISCHES GEBIET

Die Erfindung betrifft ein Hörgerät oder ein Hörgeräteteil, das zum Einsatz in den Gehörgang und/oder in bzw. hinter die Ohrmuschel eines Trägers bestimmt ist.

10

STAND DER TECHNIK

An die Ohrmuschel und/oder den Gehörgang angepaßte Hörgeräte bzw. Hörgeräteteile werden teilweise auch als Otoplastik bezeichnet. Im Fachsprachengebrauch hat es sich jedoch durchgesetzt, unter einer Otoplastik lediglich denjenigen Teil eines Hinter-dem-Ohr-Geräts (HdO-Geräts) zu verstehen, der in den Gehörgang eingesetzt wird. Nach dem in letzter Zeit maßgeblichen Sprachgebrauch ist die Bezeichnung des Erfindungsgegenstands als "Otoplastik" zu eng. Bei dem Gegenstand der Erfindung geht es vielmehr um sämtliche Hörgeräte und Hörgeräteteile, die mit der Haut des Trägers bzw. der Trägerin in Berührung kommt.

25

Neben den HdO-Geräten, die als elektrische bzw. elektronische Geräte zur Verbesserung des Hörvermögens üblicherweise ein Mikrophon, einen Verstärker, einen Lautsprecher und ggf. weitere Elektronik, wie einen Mikroprozessor umfassen, deren elektrischer bzw. elektronischer Teil hinter dem Ohr

30

getragen wird, und die über einen Schlauch mit einem heute als Otoplastik bezeichneten, im Gehörgang angeordneten Ohrstopfen verbunden sind, sind am weitesten verbreitet gegenwärtig sogenannte Im-Ohr-Hörgeräte. Bei solchen Im-Ohr-Hörgeräten, die möglichst klein ausgebildet sein sollen, ist das gesamte Hörgerät von einer Schale umschlossen, deren Außenkontur an die Innenkontur des Gehörgangs angepaßt ist.

Die Versorgung mit Hörgeräten der vorstehend beschriebenen Art ist in vielen Fällen problematisch. Das Tragen der Hörgeräte kann verschiedene unerwünschte Reaktionen auslösen. Neben Entzündungen oder allergischen Reaktionen, die möglicherweise durch ständige, besonders sorgfältige Reinigung der Kontaktbereiche der Außenoberfläche der Hörgeräte bekämpft werden können, gibt es Probleme mit Patienten, die an otitis externa leiden. Patienten mit dieser Krankheit können gegenwärtig überhaupt nicht mit Hörgeräten versorgt werden.

Im Gehörgang wird umgangssprachlich auch als Ohrenschmalz bezeichnetes Cerumen gebildet. Sowohl dieses Cerumen als auch andere Absonderungen können sich auf den Kontaktbereichen des Hörgeräts bzw. von Hörgeräteteilen absetzen. Dies führt zu einem Belag, der auch als Biofilm bezeichnet wird, in den sich Mikroorganismen einnisten können. Aufgrund dieser Erscheinung müssen die Kontaktbereiche der Hörgeräte bzw. Hörgeräteteile mit der Haut des Trägers zur Entfernung des Biofilms häufig gereinigt werden. Da der Biofilm schwer zu entfernen ist und relativ rasch nachgebildet wird, läßt sich bei längerem Gebrauch das Ent-

stehen des Biofilms nicht mit ausreichender Sicherheit vermeiden.

5 DIE ERFINDUNG

Ausgehend von dem vorstehend erläuterten Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Hörgerät oder Hörgeräteteile nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 zu schaffen, das besonders hautverträglich auch für Problempatienten ist und dessen mit der Haut des Trägers in Kontakt befindliche Bereiche besonders einfach und schnell gereinigt bzw. rein gehalten werden können. Es soll insb. auch die Bildung eines Biofilms vermieden werden.

15

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

20

Es hat sich überraschend erwiesen, daß das Aufbringen einer Beschichtung aus mit einem mit organischen Gruppen modifizierten anorganischen Kondensat der im Patentanspruch 1 beschriebenen Art eine drastische Verbesserung bei der Lösung der geschilderten Probleme mit sich bringt. Die Beschichtung der Oberfläche von Hörgeräten oder Hörgeräteteilen mit einem derartigen Material führt dazu, daß die Bildung eines Biofilms auf dem Hörgerät bzw. Hörgeräteteil bei Gebrauch deutlich gehemmt oder sogar gänzlich vermieden wird. Die entsprechende Beschichtung erlaubt es auch, Problempatienten mit Hörgeräten zu versorgen, für die bisher eine Ver-

25

sorgung nicht in Frage kam, wie beispielsweise Patienten, die an einer otitis externa leiden.

Durch das Aufbringen der Beschichtung auf die Außenober-
5 fläche des Hörgeräts oder Hörgeräteteils wird die Gefahr von Entzündungen im Ohr oder an der Ohrmuschel ebenso beträchtlich verringert, wie die Gefahr von allergischen Reaktionen. Der Einsatz von Kondensaten, deren organische Gruppen zumindest teilweise Fluoratome aufweisen, verhindert dabei insb. das Anwachsen des Biofilms auf der Oto-
10 plastik wegen der Antihafteigenschaft oder Easy-to-Clean-Eigenschaft. Die Anwesenheit von Kupfer- oder Silberkolloiden in der Beschichtung verhindert insb. das Weiterwachsen eines Biofilms wegen deren mikrobizider Wirkung.
15 Durch eine Kombination von Kondensaten mit fluorhaltigen organischen Gruppen und der Anwesenheit von Kupfer- oder Silberkolloiden in der Beschichtung werden sowohl der Biofilm-hemmende Effekt als auch der antiallergische Effekt in synergetischer Weise verbessert, so daß eine solche
20 Kombination eine besonders bevorzugte Ausführungsform darstellt.

Die Hörgeräte oder Hörgeräteteile, die mit der äußeren Beschichtung versehen werden, können aus jedem geeigneten
25 und auch herkömmlicherweise bereits verwendeten Material gefertigt sein. Üblicherweise ist dieses Material Kunststoff, vorzugsweise Polymethylmethacrylat (PMMA). Beispiele für andere geeignete Kunststoffe sind Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylate wie Polymethylacrylat, Polyvinyl-
30 butyral oder Polycarbonat. Die Hörgerätegehäuse oder Hör-

- geräteteile können aus einem einzigen Material bestehen, jedoch auch aus mehreren, aus unterschiedlichen Materialien bestehenden Teilen zusammengesetzt sein. Die Hörgerätegehäuse oder Hörgeräteteile können an ihrer Oberfläche vor
- 5 Aufbringen der Beschichtung ganz oder teilweise verglast, vergoldet oder galvanisiert sein. Die Beschichtung wird insb. bei den in den Gehörgang eingesetzten Teilen oder Bereichen des Hörgeräts verwendet.
- 10 Eine derartige Beschichtung kann auf die gesamte Oberfläche des Hörgeräts oder Hörgeräteteils aufgebracht sein. Bei unkritischen Flächen, bei denen nicht die Bildung eines Biofilms bzw. kein Kontakt mit der Haut des Trägers zu erwarten sind, kann eine Beschichtung entfallen, ebenfalls im
- 15 Inneren einer Hohlchale, obwohl auch dort eine Beschichtung möglich ist. Es genügt unter Umständen, auch nur Teile der Hörgeräte oder Hörgeräteteile mit der Beschichtung zu versehen.
- 20 Die Hörgeräte bzw. Hörgeräteteile können in üblicher Weise vorbehandelt, z.B. gereinigt oder entfettet werden, um eine gute Haftung mit der aufzubringenden Beschichtung zu erreichen. Selbstverständlich wird dann, wenn nur ein Teilbereich des Hörgeräts oder Hörgeräteteils beschichtet werden soll, der Teilbereich bzw. das entsprechende Teil zu
- 25 nächst separat beschichtet und dann zum fertigen Gerät bzw. Geräteteil zusammengefügt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Hörgerät oder Hörgeräteteil, auf das die Beschichtung aufgebracht wird, zunächst mit einem Haft-
- 30 vermittler oder einer Grundierung versehen. Die Beschich-

tung kann durch das Auftragen einer nachstehend erläuterten Beschichtungszusammensetzung auf das Hörgerät oder Hörgerä-
teteil und die anschließende Behandlung mit Wärme und/oder
Strahlung erhalten werden. Vorzugsweise wird eine licht-
5 härtende Beschichtungszusammensetzung eingesetzt.

Die eingesetzte Beschichtungszusammensetzung (Lack) umfaßt
ein Hydrolysat oder Vorkondensat auf Basis von einer oder
mehreren hydrolysierbaren Verbindungen mit mindestens einem
10 nicht-hydrolysierbaren Substituenten. Der nicht-hydroly-
sierbare Substituent ist insb. ein organischer Substituent
(kohlenstoffhaltig). Vorzugsweise umfaßt die Beschichtungs-
zusammensetzung mindestens ein hydrolysierbares Silan mit
mindestens einem nicht-hydrolysierbaren Substituenten als
15 hydrolysierbare Verbindung.

Das Hydrolysat oder Vorkondensat wird bevorzugt durch teil-
weise Hydrolyse oder Kondensation von einem oder mehreren
Silanen der allgemeinen Formel (I)

20



erhalten, worin die Reste R gleich oder verschieden sind
und nicht-hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X
25 gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen
oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 1, 2 oder 3
hat, wobei ein Wert von 1 bevorzugt ist.

Bei den Organosilanen der Formel (I) sind die hydroly-
30 sierbaren Gruppen X beispielsweise Wasserstoff oder Halogen

(F, Cl, Br oder I, insb. Cl und Br), Alkoxy (vorzugsweise C₁₋₆-Alkoxy, insb. C₁₋₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C₁₋₆-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C₂₋₇-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 12, insb. 1 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen. Bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxygruppen. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insb. Methoxy und Ethoxy.

R ist ein nicht-hydrolysierbarer organischer Rest, der ggf. eine funktionelle Gruppe tragen kann. Beispiele für R sind Alkyl (vorzugsweise C₁₋₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl oder Cyclohexyl), Alkenyl (vorzugsweise C₂₋₆-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (vorzugsweise C₂₋₆-Alkinyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl).

Spezielle Beispiele für funktionelle Gruppen des Restes R sind, neben den bereits vorstehend genannten Gruppen mit ungesättigten C-C-Bindungen, die Epoxy-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, z.B. mit den vorstehend definierten C₁₋₆-Alkylgruppen, Amid-, Carboxy-, Mercapto-, Thioether-, Vinyl-, Isocyanat-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Säureanhydrid-, Säurehalogenid-, Cyano-, Ha-

logen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Sulfonsäure- und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Reste R enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insb. 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Die genannten Reste R und X können ggf. einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Bevorzugt enthält mindestens eines der eingesetzten hydrolysierbaren Silane mit mindestens einem nicht-hydrolysierbaren Substituenten an dem nicht-hydrolysierbaren Substituenten eine der vorstehend genannten funktionellen Gruppen. Über diese funktionelle Gruppe kann dann eine Vernetzung erfolgen, z.B. durch Reaktion der funktionellen Gruppen an den Silanen untereinander, wobei unterschiedliche oder gleiche funktionelle Gruppen miteinander reagieren können, oder mit funktionellen Gruppen an den nachstehend beschriebenen organischen Verbindungen, die ebenfalls in der Beschichtungszusammensetzung enthalten sein können. Die Vernetzung über die funktionellen Gruppen führt zu einer Härtung über die im Kondensat befindlichen organischen Gruppen (organische Vernetzung).

Bevorzugte funktionelle Gruppen sind Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen sowie die Epoxid-, Säureanhydrid- und Aminogruppe, wobei der Einsatz von Kohlenstoff-Kohlenstoff-

Doppelbindungen als funktionelle Gruppe besonders bevorzugt ist.

Bei den eingesetzten Verbindungen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen als funktioneller Gruppe handelt es sich insb. um Silane der allgemeinen Formel (I), worin der Rest R eine reaktive polymerisierbare Doppelbindung aufweist. Bevorzugt handelt es sich um ein Silan der allgemeinen Formel (I), worin X und a wie vorstehend definiert sind (X ist bevorzugt Methoxy oder Ethoxy, a ist bevorzugt 1) und R ein nicht-hydrolysierbarer Rest, z. B. ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, insb. Alkylen, z. B. C₁-C₆-Alkylen, wie Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen, mit einer Vinyl-, (Meth)acryl- oder (Meth)acryloxygruppe ist. Der Rest R ist bevorzugt ein (Meth)acryloxy-(C₁₋₆)-alkylen-Rest wie z.B. (Meth)acryloxypropyl. Konkrete Beispiele sind Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS), Methacryloxypropyltriethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan und Acryloxypropyltriethoxysilan.

Beispiele für Silane mit einer Epoxidgruppe sind Epoxysilane der obigen allgemeinen Formel (I), worin a einen Wert von 1 hat, X vorzugsweise C₁₋₄-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy, ist und R ein nicht-hydrolysierbarer Rest mit mindestens einer Epoxidgruppe ist, z. B. ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, insb. Alkylen, z. B. C₁-C₆-Alkylen, wie Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen, mit mindestens einer Epoxidgruppe. Der Rest R ist bevorzugt ein Glycidyl- (C₁₋₆)-alkylen-Rest wie z.B. γ-Gly-

cidyloxypropyl. Beispiele sind γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS) und γ -Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GPTES).

- 5 Beispiele für Aminosilane sind solche der obigen allgemeinen Formel (I), worin a einen Wert von 1 aufweist, X vorzugsweise C_{1-4} -Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy, ist und R ein nicht-hydrolysierbarer Rest mit mindestens einer Aminogruppe ist, z. B. ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, insb. Alkylen, 10 z.B. C_1 - C_6 -Alkylen, wie Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen, mit mindestens einer primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe. Beispielsweise ist R eine R^1_2N -(Alkylen- NR^1)_x-alkylen-Rest, worin x 0 bis 5 ist, die Alkylengruppen 15 gleich oder verschieden sein können und insb. die vorstehend genannten sein können, und R^1 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder ein ggf. substituierter Alkylrest, z.B. die in obiger allgemeinen Formel (I) genannten, ist. R^1 kann auch ein zweiwertiger Rest, z.B. Alkylen, unter Bildung 20 eines heterocyclischen Rings sein. Ggf. kann auch ein weiterer nicht-hydrolysierbarer Rest, z.B. Alkyl, vorhanden sein (a = 2). Konkrete Beispiele für derartige Silane sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTS), 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-[N'-(2'-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxy- 25 silan, N-[3-(Triethoxysilyl)-propyl]-4,5-dihydroimidazol und [N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl]-methyldiethoxysilan.

- Beispiele für Anhydridsilane sind solche der obigen allgemeinen Formel (I), worin a einen Wert von 1 aufweist, X vor- 30

zugsweise C₁₋₄-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy, ist und R ein nicht-hydrolysierbarer Rest mit mindestens einer Anhydridgruppe ist, z.B. eine aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, insb. Alkylen, z.B. C₁-C₆-Alkylen, insb. C₁-C₄-Alkylen, wie Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen, mit einer Anhydridgruppe. Bei der Anhydridgruppe, die ebenso wie die Epoxidgruppe zur Kondensation mit Aminogruppen befähigt ist, kann es sich z.B. um Reste handeln, die sich von Carbonsäureanhydriden, wie Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid, ableiten, die über einen der vorstehend genannten Reste, insb. C₁-C₄-Alkylen mit dem Siliciumatom verbunden sind. Beispiele sind [3-(Triethoxysilyl)propyl]bernstein-säureanhydrid (Dihydro-3-(3-triethoxysilyl)propyl)-2,5-furandion, GF20) und [3-(Trimethoxysilyl)propyl]bernsteinsäureanhydrid.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung ist in der Biofilmmhemmenden Beschichtung zumindest ein Teil der organischen Gruppen des anorganischen Kondensats mit Fluor substituiert.

Hierfür umfassen die in der Beschichtungszusammensetzung eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen ein oder mehrere hydrolysierbare Silane mit mindestens einer fluorhaltigen nicht-hydrolysierbaren Gruppe. Derartige Silane sind z.B. in WO 92/21729 oder in DE 4118184 detailliert beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Die Verwendung eines derartigen fluorierten Silans führt zu hydrophoben und oleophoben Eigenschaften der Beschichtung.

Hierfür können vorzugsweise hydrolysierbare Silanverbindungen mit mindestens einem nicht-hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, die die allgemeine Formel



aufweisen, worin X und R wie in Formel (I) definiert sind, R_f eine nicht-hydrolysierbare Gruppe ist, die 1 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die vorzugsweise durch mindestens zwei Atome, vorzugsweise eine Ethylengruppe, von Si getrennt sind, und b 0, 1 oder 2 ist. R ist insb. ein Rest ohne funktionelle Gruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe wie Methyl oder Ethyl. Vorzugsweise enthalten die Gruppen R_f mindestens 2, 3, 5 oder 8 Fluoratome und nicht mehr als 25, 21 oder 18 Fluoratome, die an aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind. R_f ist vorzugsweise eine fluorierte Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen und Beispiele sind CF₃CH₂CH₂, C₂F₅CH₂CH₂, n-C₆F₁₃CH₂CH₂, i-C₃F₇OCH₂CH₂CH₂, n-C₈F₁₇CH₂CH₂ und n-C₁₀F₂₁-CH₂CH₂.

Fluoratome, die ggf. an aromatische Kohlenstoffatome gebunden sind (z.B. im Falle von C₆F₄), werden nicht berücksichtigt. Bei der fluorhaltigen Gruppe R_f kann es sich auch um einen Chelatliganden handeln. Ebenso ist es möglich, daß sich ein oder mehrere Fluoratome an einem Kohlenstoffatom befinden, von dem eine Doppel- oder Dreifachbindung ausgeht. Beispiele für einsetzbare Fluorsilane sind CF₃CH₂CH₂SiCl₂(CH₃), CF₃CH₂CH₂SiCl(CH₃)₂, CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₂F₅-CH₂CH₂-SiZ₃, n-C₆F₁₃-CH₂CH₂SiZ₃, n-C₈F₁₇-CH₂CH₂-SiZ₃, n-C₁₀F₂₁-CH₂CH₂-SiZ₃, worin Z = OCH₃, OC₂H₅ oder Cl; i-C₃F₇O-CH₂CH₂CH₂-

$\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_2(\text{CH}_3)$ und $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}(\text{CH}_3)_2$.

5 Sofern in dem Kondensat fluorhaltige organische Gruppen
enthalten sein sollen, sind gewöhnlich nicht weniger als
0,1 Mol-%, insb. nicht weniger als 0,5 Mol-%, bevorzugt
nicht weniger als 1 Mol-%, bevorzugter nicht weniger als 2
Mol-% und am meisten bevorzugt nicht weniger als 4 Mol-%
sowie gewöhnlich 100 Mol-% oder weniger, insb. nicht mehr
10 als 50 Mol-%, bevorzugt nicht mehr als 30 Mol-% und be-
vorzugter nicht mehr als 15 Mol-% aller nicht-hydroly-
sierbaren Gruppen der in der Beschichtungszusammensetzung
eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen Gruppen, die ein
oder mehrere Fluoratome aufweisen. Diese Anteile sind auch
15 bevorzugt, wenn zusätzlich Kupfer- oder Silberkolloide in
der Beschichtung enthalten sind.

Von den eingesetzten hydrolysierbaren Silanen mit min-
destens einem nicht-hydrolysierbaren Substituenten für das
20 Hydrolysat oder Vorkondensat weisen bevorzugt mindestens 40
Mol-%, bevorzugt mindestens 70 Mol-%, besonders bevorzugt
mindestens 90 Mol-%, an mindestens einem nicht-hydroly-
sierbaren Substituenten mindestens eine funktionelle Gruppe
auf. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen mit
25 Ausnahme der ggf. eingesetzten fluorhaltigen Silane alle
anderen eingesetzten hydrolysierbaren Silane mit mindestens
einem nicht-hydrolysierbaren Substituenten an mindestens
einem nicht-hydrolysierbaren Substituenten mindestens eine
funktionelle Gruppe, über die eine Vernetzung möglich ist.

Für die Herstellung des Hydrolysats oder Vorkondensats können ggf. weitere hydrolysierbare Verbindungen eines Elements M ohne nicht-hydrolysierbare Gruppen als Matrixbildner eingesetzt werden. Dabei handelt es sich insb. um

5 Verbindungen von glas- oder keramikbildenden Elementen, insb. Verbindungen mindestens eines Elements M aus den Hauptgruppen III bis V und/ oder den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise handelt es sich um hydrolysierbare Verbindungen von Si, Al, B, Sn, Ti,

10 Zr, V oder Zn, insb. solche von Si, Al, Ti oder Zr, oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Elemente. Hierzu sei angemerkt, daß selbstverständlich auch andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt werden können, insb. solche von Elementen der Hauptgruppen I und II des Perioden-

15 systems (z.B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen V bis VIII des Periodensystems (z.B. Mn, Cr, Fe und Ni). Auch hydrolysierbare Verbindungen der Lanthaniden können verwendet werden. Vorzugsweise machen diese hydrolysierbare Verbindungen ohne nicht-hydrolysierbare Gruppe aber nicht

20 mehr als 40 und insb. nicht mehr als 20 Mol-% und insb. 0 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus. Bei Einsatz hochreaktiver hydrolysierbarer Verbindungen (z.B. Aluminiumverbindungen) empfiehlt sich die Verwendung von Komplexbildnern, die eine spontane

25 Ausfällung der entsprechenden Hydrolysate nach Zugabe von Wasser verhindern. In der WO 92/21729 sind geeignete Komplexbildner genannt, die bei reaktiven hydrolysierbaren Verbindungen eingesetzt werden können.

Diese Verbindungen weisen insb. die allgemeine Formel MX_n auf, worin M das vorstehend definierte Element ist, X wie in Formel (I) definiert ist, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und n der Wertigkeit des Elements entspricht und meist 3 oder 4 ist. Bevorzugt werden Alkoxide von Si, Zr und Ti verwendet. Beschichtungszusammensetzungen auf Basis hydrolysierbarer Verbindungen mit nicht-hydrolysierbaren Gruppen und hydrolysierbaren Verbindungen ohne nicht-hydrolysierbare Gruppen sind z.B. in WO 95/31413 (DE 4417405) beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird.

Als zusätzliche Verbindungen ohne nicht-hydrolysierbare Gruppen eignen sich insb. hydrolysierbare Silane, die z.B. die Formel



aufweisen, wobei X wie in Formel (I) definiert ist. Konkrete Beispiele sind $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(O-n- oder i-C_3H_7)_4$, $Si(OC_4H_9)_4$, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $Si(OOCC_3H)_4$. Von diesen Silanen sind insb. Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan bevorzugt.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung sind in der Biofilm-hemmenden Beschichtung Kupfer- oder bevorzugt Silberkolloide enthalten. Hierfür können entsprechende Kupfer- oder Silberkolloide in die Beschichtungszusammensetzung eingebracht werden, so daß nach Auftrag der Beschichtungszusammensetzung und Trocknung bzw. Härtung eine Beschichtung mit Kupfer- oder Silberkolloiden in der mit organischen

Gruppen modifizierten anorganischen Kondensatmatrix gebildet wird.

Die Kupfer- oder Silberkolloide werden aber vorzugsweise in
5 der Beschichtungszusammensetzung in situ aus Kupfer- oder Silberverbindungen gebildet. Dies kann durch Behandlung mit Wärme und/oder Strahlung erfolgen, wobei die Behandlung vor Auftrag oder vorzugsweise nach Auftrag der Beschichtungszusammensetzung, also zusammen mit der Trocknung bzw. Härtung
10 der Beschichtung, oder vor und nach Auftrag erfolgt.

Die Beschichtungszusammensetzung umfaßt in diesem Fall mindestens eine Kupfer- oder Silberverbindung. Dabei kann es sich um in Wasser oder organischen Lösungsmitteln lösliche
15 Kupfer- oder Silberverbindungen handeln, z.B. AgNO_3 oder CuSO_4 , bevorzugt werden die Kupfer- oder Silberionen aber in Form von Komplexverbindungen und insb. Chelatkomplexverbindungen eingesetzt. Die Kupfer- oder Silber(I)-Ionen bzw. die Kupfer- oder Silber-Komplexverbindungen können
20 unter reduzierenden Bedingungen zu Metall-Kolloiden reagieren. Beispiele für Komplexbildner, die mit Kupfer- oder Silber(I)-Ionen eine Kupfer- oder Silber-Komplexverbindung bilden, sind Halogenidionen, wie Iodid, Bromid und insb. Chlorid (bzw. die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren),
25 Thioverbindungen, Thiocyanoverbindungen, Zucker, wie Pentosen und Hexosen, z.B. Glucose, β -Dicarbonylverbindungen, wie Diketone, z.B. Acetylacetonate, Ketoester, z.B. Acetessigsäurester und Allylacetoacetat, Etheralkohole, Carbonsäuren, Carboxylate, z.B. Acetat, Citrat oder Glycolat,
30 Betaine, Dirole, Polyole, auch polymere wie Polyalkylen-

glycole, Kronenether, Phosphorverbindungen und Aminoverbindungen. Besonders bevorzugt werden Aminoverbindungen, wie Aminosilane, Mono-, Di-, Tri-, Tetraamine und höhere Polyamine, als Komplexbildner verwendet. Beispiele für organische Amine sind Triethylentetramin, Diethylentriamin und Ethylendiamin. Beispiele für Aminosilane sind 3-Aminopropyltri(m)ethoxysilan und insb. 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (DIAMO), 2-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, Aminohexyl-3-aminopropyltrimethoxysilan und Aminohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan. Vorzugsweise werden Kupferdiamin- oder Silberdiamin-Komplexverbindungen eingesetzt, wobei Komplexbildner mit mindestens zwei Aminogruppen, die Chelatkomplexe bilden können, sich besonders eignen. Von den Amino-Komplexbildnern sind die Aminosilane besonders bevorzugt. Diese werden in vorteilhafter Weise in die sich bildende Matrix eingebaut, was zur Stabilisierung der Kupfer- oder Silberkolloide beitragen kann.

Bei Verwendung eines Komplexbildners beträgt das stöchiometrische Verhältnis von Cu bzw. Ag zu vorhandenen komplexierenden Gruppierungen vorzugsweise 1:0,1 bis 1:500, insb. 1:1 bis 1:200. Die Komplexbildner können zumindest teilweise auch als Reduktionsmittel für die Kupfer- oder Silberionen fungieren. Weiter kommen ggf. die nachstehend beschriebenen Lösungsmittel, z.B. Alkohole oder Ketone, die sich bei der Hydrolyse und Kondensation bildenden Nebenprodukte, z.B. Alkohole, die eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen oder eine Kombination derselben als Reduktionsmittel in Betracht.

Die Beschichtungszusammensetzung kann in einer bevorzugten Ausführungsform ferner nanoskalige anorganische Feststoffteilchen enthalten, die eine erhöhte mechanische Festigkeit (Kratzfestigkeit, Härte) der Beschichtung ergeben. Da bei längerem Gebrauch mögliche Kratzer aufgrund der Unebenheit die Biofilmbildung fördern können, unterstützen diese Nanopartikel ebenfalls das Biofilm-hemmende Verhalten.

Sie besitzen im allgemeinen eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 300 nm oder 1 bis 100 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm. Dieses Material kann in Form eines Pulvers eingesetzt werden, es wird jedoch vorzugsweise in Form eines, insb. sauer oder alkalisch, stabilisierten Sols verwendet. Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen können aus beliebigen anorganischen Materialien bestehen, insb. bestehen sie jedoch aus Metallen oder Metallverbindungen wie beispielsweise (ggf. hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ oder WO₃, Chalkogeniden, Nitriden, Phosphiden, Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten oder Carbiden. Bei den nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen handelt es sich bevorzugt um ein Oxid, Oxidhydrat, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Si, Al, B, Ti und Zr. Besonders bevorzugt werden Oxide bzw. Oxidhydrate eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige anorganische Feststoffteilchen sind SiO₂, Al₂O₃, ITO, ATO, AlOOH, ZrO₂ und TiO₂. Beispiele für nanoskalige SiO₂-Teilchen sind handelsübliche Kieselsäureprodukte, z.B. Kieselsole, wie die Levasile®,

Kieselsole der Bayer AG, oder pyrogene Kieselsäuren, z.B. die Aerosil-Produkte von Degussa.

Bei den nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen kann es sich um mit organischen Oberflächengruppen modifizierte nanoskalige anorganische Feststoffteilchen handeln. Bei der Oberflächenmodifizierung von nanoskaligen Feststoffteilchen handelt es sich um ein bekanntes Verfahren, wie es z.B. in WO 93/21127 (DE 4212633) und WO 98/51747 (DE 19746885) beschrieben ist.

Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen können in einer Menge von 1 bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Festkomponenten der Beschichtungszusammensetzung, eingesetzt werden. Im allgemeinen liegt der Gehalt an nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%.

In der Beschichtungszusammensetzung können weitere Additive enthalten sein, die in der Technik üblicherweise je nach Zweck und gewünschten Eigenschaften zugegeben werden. Konkrete Beispiele sind organische Verbindungen, Vernetzungsmittel, Lösungsmittel, organische und anorganische Farbpigmente, Farbstoffe, UV-Absorber, Gleitmittel, Verlaufsmittel, Netzmittel, Haftvermittler und Starter. Der Starter kann zur thermisch oder photochemisch induzierten Vernetzung dienen.

Ggf. können organische Verbindungen bzw. Vernetzungsmittel zur Beschichtungszusammensetzung zugegeben werden. Dabei kann es sich um organische Monomere, Oligomere oder Poly-

mere handeln, die insb. mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die mit den funktionellen Gruppen der eingesetzten hydrolysierbaren Silane unter Bildung einer organischen Vernetzung reagieren können. Es handelt sich z. B.

5 um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindungen. Bevorzugt eingesetzt werden organische Verbindungen mit mindestens zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindungen, mindestens zwei Epoxidgruppen oder mindestens zwei Aminogruppen, wobei Kohlenstoff-Kohlenstoff-

10 Doppelbindungen besonders bevorzugt sind. Beispiele für derartige organische Verbindungen sind Verbindungen mit mindestens zwei Acryloxy-, Methacryloxy-, Glycidyl-, Epoxid-, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen. Die organische Verbindung wird vorzugsweise in einer Menge von nicht mehr

15 als 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung, eingesetzt.

Beispiele für organische Verbindungen mit mindestens zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen sind 1,6-Hexandiol-

20 dimethacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Bisphenol A-bisacrylat, Bisphenol A-bismethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldiacrylat,

25 acrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldiacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-butandioldiacrylat und -dimethacrylat, 1,1,5,5-Tetrahydroperfluoropentyl-1,5-diacrylat und -dimethacry-

30 lat, Hexafluorbisphenol A-Diacrylat und -Dimethacrylat,

Octafluorhexandiol-1,6-diacrylat und -dimethacrylat, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxyl)-disiloxan, 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxyl)disiloxan, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetramethyldisiloxan.

Einsetzbare organische Epoxidverbindungen können z.B. von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Estern oder Ethern oder Mischungen davon, z.B. auf Basis von Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, Propylenglycol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethanol, Pentaerythrit, Bisphenol A, Bisphenol F oder Glycerin, abgeleitet sein. Konkrete Beispiele für organische Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen sind 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxy-cyclohexyl)adipat, 1,4-Butandiolglycidether, Cyclohexandimethanoldiglycidether, Glycerintriglycidether, Neopentylglycoldiglycidether, Pentaerythritpolyglycidether, 2-Ethylhexylglycidether, 1,6-Hexandiolglycidether, Propylenglycoldiglycidether, Polypropylenglycoldiglycidether, Bisphenol-A-diglycidether, Bisphenol-F-diglycidether, Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-A, Epoxidharze auf Basis von Bisphenol-F und Epoxidharze auf Basis von Bisphenol-A/F. Konkrete Beispiele für organische Verbindungen mit mindestens zwei Aminogruppen sind 1,3-Diaminopentan, 1,5-Diamino-2-methylpentan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,6-Diaminohexan, Diethyldiamin, Triethylentetramin oder Isophorondiamin. Selbstverständlich können auch organische Verbindungen eingesetzt werden, die verschiedene funktionelle Gruppen tragen.

Als Starter oder Vernetzungsinitiator kommen alle dem Fachmann bekannten Starter/Startsysteme in Frage, einschließlich radikalischer Photostarter, radikalischer Thermostarter, kationischer Photostarter, kationischer Thermostarter und beliebiger Kombinationen derselben.

Konkrete Beispiele für einsetzbare radikalische Photostarter sind Irgacure[®] 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure[®] 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure[®]-Typ; Darocur[®] 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck); Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberon.

Beispiele für radikalische Thermostarter sind u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Alkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Als konkrete Beispiele wären hier insb. Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril zu nennen.

Ein Beispiel für einen kationischen Photostarter ist Cyracure[®] UVI-6974, während ein bevorzugter kationischer Thermostarter 1-Methylimidazol ist.

Diese Starter werden in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen eingesetzt, vorzugsweise 0,01 - 5 Gew.-%, insb. 0,1 - 3 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung.

5

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, Dibutylether und THF, Isopropoxyethanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Ester, wie Essigsäureethylester, Butoxyethanol, Sulfoxide, Sulfone, Amide wie Dimethylformamid und deren Gemische. Prinzipiell muß
10 kein Lösungsmittel eingesetzt werden, insb. dann, wenn die Hydrolyse der hydrolysierbaren Silane zur Bildung von Alkoholen, wie z.B. den vorstehend genannten, führen. Selbstverständlich kann aber auch dann ein Lösungsmittel eingesetzt werden.

20

Die Hydrolyse oder (Vor)kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen erfolgt insb. nach dem Sol-Gel-Verfahren. Das Sol-Gel-Verfahren ist ein dem Fachmann geläufiges Verfahren. Die Hydrolyse oder Kondensation wird entweder in
25 Abwesenheit eines Lösungsmittels oder vorzugsweise in einem wäßrigen oder wäßrig/organischen Reaktionsmedium, ggf. in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators wie HCl, HNO₃ oder NH₃ durchgeführt. Man erhält eine partielle Hydrolyse oder (Poly)kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen (Hydrolysat oder Vorkondensat). Der
30

Kondensationsgrad kann ebenso wie die Viskosität, z.B. durch das Lösungsmittel, in zweckmäßiger Weise eingestellt werden. Weitere Einzelheiten des Sol-Gel-Verfahrens sind z.B. bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The
5 Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) beschrieben. Das so erhaltene Sol wird als Beschichtungszusammensetzung eingesetzt, zu der ggf. weitere Komponenten, wie z.B. die Kupfer- oder Silberkomplexverbindungen oder
10 die nanoskaligen Teilchen, in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Solche Komponenten können auch vor oder während der Hydrolyse oder Vorkondensation mit den hydrolysierbaren Verbindungen gemischt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, daß zuerst eine hydrolysierbare Verbindung
15 hydrolysiert oder vorkondensiert wird und weitere einsetzbare hydrolysierbare Verbindung, z.B. Fluorsilane, erst später zugegeben werden.

Die Beschichtungszusammensetzung kann auf jede übliche Weise
20 se auf die Otoplastik aufgetragen werden. Hierbei können alle gängigen naßchemischen Beschichtungsverfahren eingesetzt werden. Beispiele sind Schleuderbeschichten, (Elektro)tauchbeschichten, Rakeln, Sprühen, Spritzen, Spinnen, Ziehen, Schleudern, Gießen, Rollen, Streichen, Flutbeschichten, Foliengießen, Messergießen, Slotcoating, Meniskus-Coating, Curtain-Coating, Walzenauftrag oder übliche
25 Druckverfahren, wie Siebdruck oder Flexoprint. Die Menge der aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung wird so gewählt, daß die gewünschte Schichtdicke erzielt wird. Beispielsweise wird so gearbeitet, dass Trockenschichtdicken
30

im Bereich von 1 bis 15 μm und bevorzugt 2 bis 5 μm erhalten werden. Ein Vorteil bei der vorliegenden Erfindung ist die variabel einstellbare Schichtdicke. Nach Aufbringung der Beschichtungszusammensetzung erfolgt ggf. eine
5 Trocknung, z.B. bei Umgebungstemperatur (unter 40°C).

Die ggf. vorgetrocknete Beschichtung wird im allgemeinen einer Behandlung mit Wärme und/oder Strahlung unterworfen, um die Beschichtung zu härten. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Härtung durch Bestrahlung. Zur Bestrahlung werden aktinische Strahlung, z. B. UV- oder Laserstrahlung, oder Elektronenstrahlen, verwendet. Besonders bevorzugt werden zur Bestrahlung UV-Strahlung oder Blau-
10 licht, wie es im Dentalbereich verwendet wird, eingesetzt. Durch die Bestrahlung können eingesetzte Kupfer- oder Silberverbindungen in Kupfer- oder Silberkolloide überführt werden.
15

Es hat sich ergeben, daß die Kolloide in der Beschichtungszusammensetzung überraschenderweise auch bereits bei recht niedrigen Temperaturen aus den Kupfer- oder Silberverbindungen gebildet werden. Die Bildung der Kolloide beginnt insb. bei Temperaturen von unter 200°C, insb. unter 130°C, unter 100°C und sogar bereits unter 80°C, im allgemeinen
20 ist eine Temperatur von mehr als 50°C notwendig, sofern keine Bestrahlung durchgeführt wird. Die Kolloidbildung beginnt z.B. bei einer Wärmebehandlung im Bereich von 50 bis 100°C, bevorzugt von 60 bis 80°C bzw. 70 bis 80°C. Eine solche Wärmebehandlung der Beschichtungszusammensetzung
25 kann in einer bevorzugten Ausführungsform auch vor Auftrag
30

der Beschichtungszusammensetzung erfolgen, um die Kolloidbildung einzuleiten oder zu vervollständigen. Bei der anschließenden Behandlung der aufgetragenen Beschichtung mit Wärme oder vorzugsweise Strahlung kann die Kolloidbildung fortgesetzt werden, wenn sie noch nicht vervollständigt war.

Es können größere Kolloide, z.B. mit 5 - 20 nm, insb. 10 - 20 nm Durchmesser, gebildet werden, die eine hohe Langzeitwirkung haben. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch Strahlung und/oder Wärmebehandlung Kupfer- oder Silberkolloide mit einem Durchmesser von z.B. 10 bis 30 nm besonders rasch gebildet werden. Die Menge an in der Beschichtungszusammensetzung eingesetzter Kupfer- oder Silberverbindung richtet sich nach der gewünschten Konzentration an Kolloiden in der Beschichtung, die z.B. mehrere Gew.-% betragen kann.

Die Härtung der Beschichtungszusammensetzung kann ggf. auch durch Wärmebehandlung bei Temperaturen von unter 300°C, bevorzugt nicht mehr als 200°C und insb. nicht mehr als 130°C erfolgen. Bevorzugt sind Temperaturen, die sich auch für die oben erläuterte Kolloidbildung eignen, z.B. unter 100°C oder unter 80°C, z.B. 50 bis 100°C oder 60 bis 80°C. Selbstverständlich führt diese Wärmebehandlung ebenfalls zur Kolloidbildung, sofern diese nicht bereits gebildet worden sind.

Durch die Bildung der Kolloide durch Bestrahlung und/oder relativ niedrige Temperaturen kann in vorteilhafter Weise

ein schnelles Aushärten der Beschichtung vermieden werden, so daß den Kolloiden Zeit zur Bildung gegeben wird. Andererseits finden bei der Strahlungs- und/oder Wärmebehandlung zur Bildung der Kolloide Kondensationsprozesse und/oder Vernetzungsreaktionen in der Beschichtung statt, die zu einer erhöhten Viskosität führen, was zur Stabilisierung der Kolloide beiträgt.

Es wird eine Beschichtung mit einer organisch modifizierten anorganischen Matrix erhalten, d.h. neben dem anorganischen Matrixgrundgerüst sind auch organische Seitengruppen vorhanden, die ggf. und bevorzugt untereinander oder über organische Verbindungen vernetzt sind. Die organischen Seitengruppen sind zumindest zum Teil fluoriert und/oder in der Matrix sind Kupfer- oder Silberkolloide enthalten, wobei eine Kombination beider Merkmale zu einer besonders effektiven Biofilm-hemmenden Beschichtung führt, die eine stark biozide Wirkung auch über längere Zeiträume, besonders in Verbindung mit flüssigen Medien, und ausgezeichnete Antihafteigenschaften besitzt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

25 Beispiele:

1. Herstellung eines Basishydrolysats

In einem 1l-Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Rückflußkühler wurden 248,4 g (1 mol) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) vorgelegt, unter Rühren mit 99,36

g Essigsäure-stabilisiertem $\text{AlO}(\text{OH})$ (Boehmit, Sol P3, Fa. Condea) versetzt und 10 min suspendiert (Verhältnis MPTS-Oxid/ $\text{AlO}(\text{OH})$ = 1,8). Anschließend wurde das Gemisch auf 90°C erhitzt und weitere 15 min gerührt. Dann wurden 35,95 g (2 mol) destilliertes Wasser langsam unter Rühren hinzugefügt und das Gemisch auf 100°C erhitzt. Nach etwa 5 - 10 min schäumte das Reaktionsgemisch stark (Methanol), woraufhin das Reaktionsgemisch, gerechnet ab dem Zeitpunkt der Wasserzugabe, 2,5 h unter Rühren bei 100°C Ölbadtemperatur unter Rückfluß erwärmt wurde. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und durch ein 1 µm-Membranfilter (Celluloseacetat) mit Glasfaser-Vorfilter druckfiltriert und bis zur weiteren Verwendung bei -18°C aufbewahrt.

15 2.. Herstellung einer AgNO_3 -Lösung

In einem 100 ml Rundkolben wurden 27,0 g Ethanol vorgelegt und mit 1,28 g (7,5 mmol) AgNO_3 versetzt. Das Gemisch wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und mit 14,0 g 2-Propanol sowie 3,0 g Aceton versetzt. Die AgNO_3 -Lösung wurde bis zum Einsatz unter UV-Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt.

3. Lack 1

Zu 100 g des filtrierte Basishydrolysats wurden 143 g 1-Butanol sowie 12,9 g 1,6-Hexandioldimethacrylat (HDDMA) hinzugefügt und 15 min kräftig gerührt. Anschließend wurden 1,3 g Verlaufsmittel BYK® 306, Photoinitiator Irgacure® 819 (8,3 g; 5,5 mol-%/mol Doppelbindung) sowie 2,6 g Fluorsilan (Dynasil® F8261) hinzugegeben und 24 h unter Ausschluss von UV-Strahlung gerührt. Die einzelnen Komponenten sind in Ta-

belle 1 und die Gewichtsanteile der Komponenten in Tabelle 2 aufgeführt.

4. Lack 2

- 5 In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Rühren 100 g des Basishydrolysats mit 122,3 g 1-Butanol homogenisiert. Dann wurde das Gemisch mit 23,5 g der hergestellten AgNO_3 -Lösung versetzt und auf eine Ölbadtemperatur von 60°C erwärmt. Nach 10 min wurde zum
- 10 Gemisch unter starkem Rühren tropfenweise 0,72 g N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan gegeben, wobei das Gemisch sich langsam braun färbte. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 12,9 g 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,3 g Verlaufs-
- 15 mittel Byk 306 und 8,3 g (5,5 mol-%/mol Doppelbindungen) Photoinitiator Irgacure 819 sowie 2,5 g Fluorsilan (Dynasil F 8261) zugegeben und unter Ausschluss von UV-Licht 24 h gerührt. Die einzelnen Komponenten sind in Tabelle 1 und die Gewichtsanteile der Komponenten in Tabelle 2 auf-
- 20 geführt.

Tabelle 1

	Beschichtungssystem	
	Lack 1	Lack 2
Feststoffgehalt [Gew.-%]	35	35
Basishydrolysat	100 g	100 g
1-Butanol	143,4 g	122,3 g
Comonomer (HDDMA)	12,9 g	12,9 g
Fluorsilan	2,6 g	2,5 g
AgNO ₃ -Lösung	---	23,5 g
Byk 306	1,3 g	1,3 g
Photoinitiator	8,3 g	8,3 g

Tabelle 2: Gewichtsanteile der Komponenten im gebrauchsfertigen Lack

	Beschichtungssystem	
	Anteil der Komponenten Gew.-%	
	Lack 1	Lack 2
MPTS-Oxid	17,4	17,2
AlO(OH)	9,2	9,1
Essigsäure	0,5	0,5
Wasser	3,4	3,4
Methanol	9,3	9,2
1-Butanol	53,4	45,0
Ethanol	---	5,2
2-Propanol	---	2,7
Aceton	---	0,6
Ag	---	0,2
DIAMO	---	0,3
Fluorsilan	1,0	0,9
Irgacure 819	3,1	3,1

5. Beschichtungen auf PMMA-Blend-Material

Die beschriebenen Lacke 1 und 2 wurden mit einem Pinsel auf ein PMMA-Blend-Material aufgetragen. Nach Untersuchung der Verlaufseigenschaften und einigen mechanischen Tests (z.B.

- 5 Wasser- bzw. Schweißbeständigkeitstests, Abriebbeständigkeit) wurden die Lacke auf In-Ohr-Hörschalen aufgebracht. Für weitere Tests (z.B. Bürsten- oder Crockmetertest) wurden die Beschichtungen auf PMMA-Blend-Platten aufgebracht.

10 6. Beschichtung auf Polycarbonat-Platten

Die beschriebenen Lacke 1 und 2 wurden für eine homogene Beschichtungsoberfläche (z.B. für Kontaktwinkelmessungen) mit einem Schleuderverfahren auf planare Polycarbonat-Platten (5 x 5 cm; Dicke 3 mm) aufgetragen. Bei einer Drehzahl
15 von 800 U/min und einer Schleuderdauer von 10 s ergaben sich Schichtdicken zwischen 4 - 6 µm (nach Polymerisation).

7. Härtung der Lacke

- Die Substrate waren mit einer Grundierung aus einem ge-
20 wöhnlichen Lack versehen. Die Härtung der Grundierung und der Lacke 1 und 2 erfolgte mit Blaulicht (Härtungsanlage von Dreve, Modell Polyflux 2 x 11 W). Die Grundierung wurde nach einer Ablüftzeit von 10 min (Ablüfttemperatur: 22°C) 6 min bei Normalatmosphäre gehärtet. Die Lacke 1 und 2
25 wurden nach einer Ablüftzeit von 10 min (Ablüfttemperatur: 22°C) 2 min unter Argon-Atmosphäre gehärtet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Hörgerät oder Hörgeräteteil zum Einsatz in den Gehörgang und/oder in bzw. hinter die Ohrmuschel eines Trägers,
5 mit einer Biofilm-hemmenden Beschichtung aus einem mit organischen Gruppen modifizierten anorganischen Kondensat auf Basis einer Beschichtungszusammensetzung, die ein Hydrolysat oder Vorkondensat aus einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen mit mindestens einem
10 nicht-hydrolysierbaren Substituenten umfaßt, wobei zu- mindest ein Teil der organischen Gruppen des Kondensats Fluoratom e aufweist und/oder Kupfer- oder Silberkolloide in der Beschichtung enthalten sind.
- 15 2. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hörgerät oder Hörgeräteteil zumindest an den beschichteten Teilen eine Kunststoffoberfläche aufweist oder aus Kunststoff besteht.
- 20 3. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff Polymethylmethacrylat ist.
- 25 4. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Otoplastik unter der Biofilm-hemmenden Beschichtung eine Grundbeschichtung aufweist.

30

5. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß die hydrolysierbaren Verbindungen ein oder mehrere

5 hydrolysierbare Silane mit mindestens einem nicht-hydrolysierbaren Substituenten umfassen.

6. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,

10 dadurch gekennzeichnet,

daß die hydrolysierbaren Verbindungen ein oder mehrere Silane der allgemeinen Formel (I)



15

umfassen, worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht-hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 1, 2

20

oder 3 hat.

7. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

25

daß die hydrolysierbaren Verbindungen ein oder mehrere Silane umfassen, die mindestens einen nicht-hydrolysierbaren Rest aufweisen, der eine funktionelle Gruppe, insb. eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, umfaßt, über die eine Vernetzung möglich ist.

30

8. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die hydrolysierbaren Verbindungen ein oder mehrere
5 Silane der allgemeinen Formel (II)



- 10 umfassen, worin X und R wie in Formel (I) definiert sind, R_f eine nicht-hydrolysierbare Gruppe ist, die 1 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, und b 0, 1 oder 2 ist.

9. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach einem der Ansprüche 1
15 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtungszusammensetzung Kupfer- oder Silberverbindungen, vorzugsweise Kupfer- oder Silberkomplexverbindungen, enthält.

- 20 10. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtungszusammensetzung nanoskalige anorganische Teilchen enthält.
25

11. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Biofilm-hemmende Beschichtung erhältlich ist durch Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung auf

mindestens einen Teil der Oberfläche des Hörgeräts oder Hörgeräteteils und Behandlung mit Wärme und/oder Strahlung, vorzugsweise Strahlung.

- 5 12. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Beschichtungszusammensetzung enthaltene
Kupfer- oder Silberverbindungen durch Behandlung mit
10 Wärme und/oder Strahlung in Kupfer- oder Silberkolloide überführt werden.
13. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die Biofilm-hemmende Beschichtung erhältlich ist durch Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung, die eine Kupfer- oder Silberverbindung umfaßt, und Behandlung mit Wärme und/oder Strahlung unter Bildung der
20 kupfer- oder silberkolloidhaltigen Beschichtung.
14. Hörgerät oder Hörgeräteteil nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß ein Teil der organischen Gruppen des Kondensats Fluoratomer aufweist und außerdem Kupfer- oder Silberkolloide in der Beschichtung enthalten sind

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/03165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H04R25/00 A01N59/16 A01N25/10 A61L27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H04R A01N A61L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 530 763 A (AEBI WALTER ET AL) 25 June 1996 (1996-06-25) abstract column 1, line 32 - line 35 column 2, line 60 - column 4, line 38; claims 2,5; figure 1 ---	1,2
A	DE 41 18 184 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 10 December 1992 (1992-12-10) cited in the application the whole document ---	1-3,5-8
A	US 6 120 587 A (ELFERSY JACQUES E ET AL) 19 September 2000 (2000-09-19) abstract column 3, line 57 - column 5, line 20 column 11, line 3 - line 16 --- -/-	1,5-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2003

Date of mailing of the international search report

15/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerken, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
 PCT/EP 03/03165

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 00021 A (ARCH CHEM INC) 4 January 2001 (2001-01-04) abstract page 18, line 4 - line 20	1,9
A	WO 01 43500 A (SONIC INNOVATIONS INC) 14 June 2001 (2001-06-14) page 7, line 15 - line 32; figure 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/03165

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5530763	A	25-06-1996	AT 205357 T	15-09-2001
			AU 677647 B2	01-05-1997
			AU 6332694 A	15-12-1994
			DE 59409849 D1	11-10-2001
			DK 629101 T3	31-12-2001
			EP 0629101 A1	14-12-1994
DE 4118184	A	10-12-1992	DE 4118184 A1	10-12-1992
			AT 127824 T	15-09-1995
			DE 59203695 D1	19-10-1995
			WO 9221729 A1	10-12-1992
			EP 0587667 A1	23-03-1994
			JP 3306442 B2	24-07-2002
			JP 10502096 T	24-02-1998
			US 5644014 A	01-07-1997
US 6120587	A	19-09-2000	US 5954869 A	21-09-1999
			BR 9806344 A	11-04-2000
			CA 2236893 A1	07-11-1998
			EP 0877027 A2	11-11-1998
			JP 10330383 A	15-12-1998
			NZ 330379 A	24-09-1998
			US 6469120 B1	22-10-2002
WO 0100021	A	04-01-2001	AU 5884600 A	31-01-2001
			AU 6054800 A	31-01-2001
			BR 0011852 A	30-04-2002
			BR 0011858 A	02-07-2002
			CA 2375975 A1	04-01-2001
			CA 2376803 A1	04-01-2001
			CN 1364056 T	14-08-2002
			CN 1414846 T	30-04-2003
			EP 1189581 A1	27-03-2002
			EP 1189504 A1	27-03-2002
			JP 2003522734 T	29-07-2003
			JP 2003503333 T	28-01-2003
			WO 0100151 A1	04-01-2001
			WO 0100021 A1	04-01-2001
WO 0143500	A	14-06-2001	AU 2576301 A	18-06-2001
			WO 0143500 A1	14-06-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03165

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H04R25/00 A01N59/16 A01N25/10 A61L27/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H04R A01N A61L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 530 763 A (AEBI WALTER ET AL) 25. Juni 1996 (1996-06-25) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 32 - Zeile 35 Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 4, Zeile 38; Ansprüche 2,5; Abbildung 1	1,2
A	DE 41 18 184 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 10. Dezember 1992 (1992-12-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3,5-8
A	US 6 120 587 A (ELFERSY JACQUES E ET AL) 19. September 2000 (2000-09-19) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 57 - Spalte 5, Zeile 20 Spalte 11, Zeile 3 - Zeile 16	1,5-8
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gerken, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03165

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 00021 A (ARCH CHEM INC) 4. Januar 2001 (2001-01-04) Zusammenfassung Seite 18, Zeile 4 - Zeile 20 ---	1,9
A	WO 01 43500 A (SONIC INNOVATIONS INC) 14. Juni 2001 (2001-06-14) Seite 7, Zeile 15 - Zeile 32; Abbildung 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03165

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5530763 A	25-06-1996	AT 205357 T AU 677647 B2 AU 6332694 A DE 59409849 D1 DK 629101 T3 EP 0629101 A1	15-09-2001 01-05-1997 15-12-1994 11-10-2001 31-12-2001 14-12-1994
DE 4118184 A	10-12-1992	DE 4118184 A1 AT 127824 T DE 59203695 D1 WO 9221729 A1 EP 0587667 A1 JP 3306442 B2 JP 10502096 T US 5644014 A	10-12-1992 15-09-1995 19-10-1995 10-12-1992 23-03-1994 24-07-2002 24-02-1998 01-07-1997
US 6120587 A	19-09-2000	US 5954869 A BR 9806344 A CA 2236893 A1 EP 0877027 A2 JP 10330383 A NZ 330379 A US 6469120 B1	21-09-1999 11-04-2000 07-11-1998 11-11-1998 15-12-1998 24-09-1998 22-10-2002
WO 0100021 A	04-01-2001	AU 5884600 A AU 6054800 A BR 0011852 A BR 0011858 A CA 2375975 A1 CA 2376803 A1 CN 1364056 T CN 1414846 T EP 1189581 A1 EP 1189504 A1 JP 2003522734 T JP 2003503333 T WO 0100151 A1 WO 0100021 A1	31-01-2001 31-01-2001 30-04-2002 02-07-2002 04-01-2001 04-01-2001 14-08-2002 30-04-2003 27-03-2002 27-03-2002 29-07-2003 28-01-2003 04-01-2001 04-01-2001
WO 0143500 A	14-06-2001	AU 2576301 A WO 0143500 A1	18-06-2001 14-06-2001